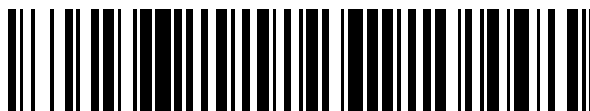


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 458**

51 Int. Cl.:

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/16 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2009 E 09819154 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013 EP 2348070**

54 Título: **Método para producir composiciones de resina de cloruro de polivinilo**

30 Prioridad:

08.10.2008 JP 2008262302

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.10.2013

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (50.0%)
1621, Sakazu Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP y
KURARAY EUROPE GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KATO, MASAKI;
TSUBOI, AKIRA;
NAKAMAE, MASATO;
FUSS, ROBERT y
MICHEL, SAMUEL**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 424 458 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir composiciones de resina de cloruro de polivinilo

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se relaciona con un método para producir una composición de resina de cloruro de polivinilo que se usa preferentemente en aplicaciones para alimentos, uso médico, artículos del hogar, y similares, y particularmente, se relaciona con una composición de resina de cloruro de polivinilo que tiene buena estabilidad térmica y es menos coloreada.

10 ANTECEDENTES

Las resinas de cloruro de polivinilo se procesan para conformarlas mediante la mezcla de un estabilizador de base Ca-Zn, base Ba-Zn, y similares en la misma, y se usan ampliamente como materiales de moldeo general y además como materiales para productos adecuados para alimentos, uso médico, y similares. Ya que los artículos conformados obtenidos solamente por mezclado de estos estabilizadores son pobres en cuanto a sus capacidades para inhibir el deterioro térmico, estos suelen tener desventajas, tales como alterar la coloración inicial de los artículos conformados y los artículos conformados no tienen suficiente estabilidad térmica. Por lo tanto, como un medio para mejorar estas desventajas, se proponen composiciones de resina de cloruro de polivinilo a las que se añade un antioxidante o se añade un compuesto que tiene el grupo hidroxilo.

El documento de patente 1 (JP 50-92947A) describe un método para añadir jabón de calcio, jabón de zinc, polioliol o un derivado de estos, y una sal de calcio inorgánica neutra a una resina que contiene cloruro. El documento de patente 2 (JP 54-81359A) describe un método para añadir un polímero soluble en agua a un polímero que contiene cloruro. El documento de patente 3 (JP 57-147552A) describe un método para añadir un producto de reacción de condensación de dipentaeritrol y ácido dicarboxílico, óxido de zinc, carbonato de zinc o zinc de ácido graso, e hidrotalcita a una resina que contiene cloruro.

El documento de patente 4 (JP 60-238345A) describe un método para añadir un producto saponificado de un copolímero etileno-acetato de vinilo, con un contenido de la unidad de etileno de 20 a 50% y con un grado de saponificación de una unidad de acetato de vinilo de 96% o más, y un compuesto basado en hidrotalcita a una resina termoplástica. El documento de patente 5 (JP 1-178543A) describe un método para añadir jabón de metal y un producto saponificado de un copolímero etileno-acetato de vinilo con un contenido de etileno de 20 a 75 % en mol y con un grado de saponificación de una porción de acetato de vinilo de 50 % en mol o más a una resina termoplástica que contiene halógeno.

El documento de patente 6 (JP 6-287387A) describe un método para añadir una sal de metal de un ácido orgánico y alcohol polivinílico acetalizado a una resina basada en cloruro de vinilo. El documento de patente 7 (JP 9-3286A) describe un método para añadir un alcohol polivinílico parcialmente saponificado con un grado de saponificación de 70 a 95 % en mol, que tiene un grado de polimerización promedio de 300 a 2000, y con un grupo mercapto terminal a una resina basada en cloruro de vinilo. El documento de patente 8 (JP 9-31281A) describe un método para añadir un compuesto de zinc, hidrotalcitas, un alcohol polivinílico, y metacrilato de polimetilo a una resina basada en cloruro de vinilo.

El documento no patente 1 (Revista Japonesa de Ciencia y Tecnología de los Polímeros Vol. 47, núm. 3, pág. 197 (1990)) describe un método para añadir jabón complejo de estearato de zinc-estearato de calcio y un alcohol polivinílico completamente saponificado con un grado de polimerización de 600 o más a un cloruro de polivinilo. El documento no patente 2 (Revista Japonesa de Ciencia y Tecnología de los Polímeros Vol. 47, núm. 6, pág. 509 (1990)) describe un método para añadir jabón complejo de estearato de zinc-estearato de calcio y un alcohol polivinílico parcialmente saponificado con un grado de polimerización de 500 y con un grado de saponificación de 73.6 % en mol a un cloruro de polivinilo.

El documento no patente 3 (Revista Japonesa de Ciencia y Tecnología de los Polímeros Vol. 50, núm. 2, pág. 65 (1993)) describe un método para añadir jabón complejo de estearato de zinc-estearato de calcio y un copolímero etileno-alcohol polivinílico con un contenido de etileno de 29 % en mol o más a un cloruro de polivinilo. El documento no patente 4 (Polímeros & Polímeros Compuestos, Vol. 11, pág. 649 (2003)) describe un método para añadir jabón complejo de estearato de zinc-estearato de calcio, y un alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 500 y con un grado de saponificación de 98.5 % en mol o un copolímero etileno-alcohol polivinílico con un contenido de etileno de 29 % en mol o más a un cloruro de polivinilo.

El documento no patente 5 (Revista de la Sociedad de Adhesión de Japón Vol. 43, núm. 2, pág. 43 (2007)) describe un método para añadir un alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 500 y con un grado de saponificación de 88 % en mol o un alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 1700 y con un grado de saponificación de 78 % en mol o más, y metacrilato de polimetilo a un cloruro de polivinilo.

Sin embargo, las composiciones de resina de cloruro de polivinilo descritas en los documentos de patente 1 a 8 y los documentos no patente 1 a 5 tienen problemas de no ser suficientes en cuanto a la estabilidad térmica a largo plazo y de ser coloreados.

5

DOCUMENTOS DEL ARTE ANTERIOR

Documentos de patente

- 10 Documento de patente 1: JP 50-92947A
 Documento de patente 2: JP 54-81359A
 Documento de patente 3: JP 57-147552A
 Documento de patente 4: JP 60-238345A
 Documento de patente 5: JP 1-178543A
 15 Documento de patente 6: JP 6-287387A
 Documento de patente 7: JP 9-3286A
 Documento de patente 8: JP 9-31281A

Documentos no patentes

20

- Documento no patente 1: Revista Japonesa de Ciencia y Tecnología de los Polímeros Vol. 47, núm. 3, pág. 197 (1990)
 Documento no patente 2: Revista Japonesa de Ciencia y Tecnología de los Polímeros Vol. 47, núm. 6, pág. 509 (1990)
 Documento no patente 3: Revista Japonesa de Ciencia y Tecnología de los Polímeros Vol. 50, núm. 2, pág. 65 (1993)
 Documento no patente 4: Polímeros & Polímeros Compuestos, Vol. 11, pág. 649 (2003)

25

- Documento no patente 5: Revista de la Sociedad de Adhesión de Japón Vol. 43, núm. 2, pág. 43 (2007)

JP-A-06 211 909 describe la polimerización del cloruro de vinilo al añadir agentes dispersantes compuestos de (a) poli(alcohol vinílico) con un grado de saponificación de 70-90 mol-% y grado de polimerización promedio de 1500-3000 y (b) poli(alcohol vinílico) con un grado de saponificación de 70-90 mol-% y un grado de polimerización promedio de 300-1000 y composiciones de PVC de estos que contienen estabilizador de jabón de metal complejo tipo Ca-Zn que muestra buena estabilidad térmica. JP-A-06 286 012 usa polímeros de alcohol vinílico similares en la polimerización de PVC usado para preparar tubos de resina.

30

JP-A-06 329 858 describe la polimerización del cloruro de vinilo al añadir agentes dispersantes compuestos de (a) poli(alcohol vinílico) con un grado de saponificación de 70-90 mol-% y grado de polimerización promedio de 1500-3000 y (b) poli(alcohol vinílico) con un grado de saponificación de 70-90 mol-% y grado de polimerización promedio de 300-1400 y composiciones de PVC de estos que contienen estabilizador de jabón de metal que incluyen Zn y muestran buena estabilidad térmica.

35

40

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMAS A RESOLVERSE CON LA INVENCION

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para producir una composición de resina de cloruro de polivinilo que tiene excelente estabilidad térmica y es menos coloreada.

45

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

Como resultado de estudios intensivos, los presentes inventores encontraron que es posible mantener suficiente estabilidad térmica mientras se conforma y además fabricar un artículo conformado menos coloreado al mezclar cantidades específicas de un alcohol polivinílico (de aquí en adelante, puede abreviarse como PVA) con un grado de polimerización promedio de viscosidad de 100 a 3000 y con una relación Mw/Mn de un peso molecular promedio ponderado Mw a un peso molecular promedio en número Mn de 2.2 a 4.9 y un compuesto de zinc a una resina de cloruro de polivinilo, y así completan la presente invención.

50

La presente invención es un método para producir una composición de resina de cloruro de polivinilo, que comprende añadir: de 0.005 a 5 partes en peso de un alcohol polivinílico con un grado de polimerización promedio de viscosidad de 100 a 3000 y con una relación Mw/Mn de un peso molecular promedio ponderado Mw a un peso molecular promedio en número Mn de 2.2 a 4.9; y de 0.01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, basado en 100 partes en peso de una resina de cloruro de polivinilo. A este momento, se prefiere que el alcohol polivinílico se forme al mezclar dos o más tipos de alcoholes polivinílicos con grados de polimerización promedio de viscosidad diferentes en 500 o más.

55

60

EFECTOS DE LA INVENCION

La composición de la resina de cloruro de polivinilo de la presente invención es excelente en cuanto a estabilidad térmica y es menos coloreada. En consecuencia, puede obtenerse un artículo conformado menos coloreado al moldear por fusión la composición de resina de cloruro de polivinilo, y el valor industrial de este es extremadamente alto.

MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

Una resina de cloruro de polivinilo usada en la presente invención puede ser un homopolímero de cloruro de vinilo y puede ser además un copolímero de 50 % en peso o más de cloruro de vinilo y un monómero que es copolimerizable con este. El monómero copolimerizado con cloruro de vinilo puede incluir ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ésteres (met)acrílicos, tales como acrilato de metilo y acrilato de etilo; olefinas, tales como etileno y propileno; anhídrido maleico; acrilonitrilo; estireno; cloruro de vinilideno.

Como un método para producir la resina de cloruro de polivinilo usando estos monómeros, es posible emplear preferentemente un método para la polimerización en suspensión del monómero en presencia de un iniciador de polimerización. En ese caso se usa un estabilizador de dispersión normalmente usado, esto es, por ejemplo, un polímero soluble en agua, tal como una éter celulosa soluble en agua, como metilcelulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, hidroxipropil metilcelulosa, un alcohol polivinílico, o gelatina; un emulsionante soluble en aceite, tal como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerina, y un copolímero de bloque óxido de etileno-óxido de propileno; un emulsionante soluble en agua, tal como monolaurato de polioxietileno sorbitán, oleato de polioxietileno glicerina, o laurato de sodio. Entre ellos se usa preferentemente, un alcohol polivinílico que tiene un grado de saponificación de 65 a 99 % en mol y que tiene un grado de polimerización de 500 a 4000. Se añade preferentemente de 0.01 a 2.0 partes en peso basado en 100 partes en peso de cloruro de vinilo. Aunque el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión puede usarse individualmente, un alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 100 a 4000 y con un grado de saponificación de 30 a 99 % en mol, que se usa normalmente en combinación para polimerizar en suspensión un compuesto vinílico, tal como cloruro de vinilo, en un medio acuoso, puede usarse también juntos. Aunque la cantidad del mismo a ser añadida no está particularmente limitada, se prefiere que sea de 0.01 a 2.0 partes en peso basado en 100 partes en peso de un compuesto vinílico, tal como, cloruro de vinilo.

Como un iniciador usado para la polimerización, puede ser usado un iniciador de la polimerización soluble en aceite o soluble en agua que se haya usado para la polimerización de cloruro de vinilo convencionalmente. El iniciador de polimerización soluble en aceite puede incluir, por ejemplo, compuestos de percarbonato, tales como diisopropil peroxidicarbonato, di-2-etilhexilperoxidicarbonato, y dietoxietil peroxidicarbonato; compuestos de peréster, tales como t-butil peroxineodecanoato, t-butil peroxipivalato, t-hexilperoxipivalato, y α -cumil peroxineodecanoato; peróxidos, tales como peróxido de acetil ciclohexilsulfonilo, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato, peróxido de 3,5,5-trimetil hexanoil, y peróxido de lauroil; compuestos azo, tales como azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo). El iniciador de polimerización soluble en agua puede incluir, por ejemplo, persulfato potásico, persulfato amónico, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno. Estos iniciadores de polimerización solubles en agua o solubles en aceite pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos.

Tras la polimerización, es posible adicionar otros aditivos diferentes al sistema de reacción de polimerización según sea necesario. Los aditivos puede incluir, por ejemplo, reguladores de polimerización, tales como aldehídos, hidrocarburos halogenados, y mercaptanos, inhibidores de polimerización, tales como un compuesto de fenol, un compuesto de azufre, y un compuesto de N-óxido. Adicionalmente, es posible también añadir arbitrariamente un ajustador de pH, un agente de reticulación.

Con dicha polimerización, la temperatura de polimerización no está particularmente limitada. Puede además ajustarse a una temperatura baja a aproximadamente 20°C así como a una temperatura alta por encima de 90°C. Además es una de las modalidades preferidas usar una recipiente de polimerización con un condensador de reflujo para mejorar la eficiencia de eliminación de calor del sistema de reacción de polimerización. Para la polimerización, es posible usar arbitrariamente aditivos, tales como los antisépticos, mildiucidas, agentes antibloqueo, antiespumantes, agentes antiincrustantes, y antiestáticos normalmente usaos, según sea necesario.

La composición de resina de cloruro de polivinilo contiene un PVA. El PVA usado en la presente invención preferentemente tiene un grado de saponificación de 40 a 99.9 % en moles, con mayor preferencia de 50 a 98.5 % en moles, y particularmente preferido de 60 a 96 % en moles. La estabilidad térmica a largo plazo disminuye en caso de un grado de saponificación de menos que 40 % en mol, y por lo tanto no es preferido. El grado de saponificación del PVA es un valor medido de acuerdo con JIS K6726.

El PVA tiene un grado de polimerización promedio de viscosidad (de aquí en adelante, puede referirse simplemente como

un grado de polimerización) de 3000 o menos, preferentemente 2600 o menos, y particularmente preferentemente 1700 o menos. Cuando el grado de polimerización promedio de viscosidad es mayor que 3000, la estabilidad térmica a largo plazo disminuye seriamente. El grado de polimerización promedio de viscosidad es 100 o más desde la perspectiva de producción del PVA, y preferentemente 150 o más, y aún con mayor preferencia 200 o más.

5

Como se describe más adelante, en el caso de ajustar Mw/Mn del PVA en un método de mezclado, por ejemplo, los PVA o ésteres de polivinilo con diferentes grados de polimerización, cada PVA o éster de polivinilo tiene preferentemente además un grado de polimerización en el intervalo anterior.

10 El grado de polimerización promedio de viscosidad del PVA es un valor medido de acuerdo con JIS K6726. O sea, es un valor obtenido por la siguiente expresión usando la viscosidad limitante $[\eta]$ que se mide en agua a 30°C después de saponificar nuevamente el PVA a un grado de saponificación de 99.5 % en mol o más y purificarlo.

$$P = ([\eta] \times 1000 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

15

El PVA tiene una relación Mw/Mn del peso molecular promedio ponderado Mw al peso molecular promedio en número Mn de 2.2 a 4.9, preferentemente de 2.4 a 4.7, y aún con mayor preferencia de 2.6 a 4.4. En el caso que Mw/Mn del PVA es mayor que 4.9, la estabilidad térmica a largo plazo disminuye y por lo tanto no es preferido. El peso molecular promedio en número Mn y el peso molecular promedio ponderado Mw del PVA son valores medidos de acuerdo con el siguiente método. O sea, tomando el metacrilato de polimetilo monodisperso como un estándar y usando hexafluoroisopropanol que contiene 20 milimol/litro de trifluoroacetato de sodio para una fase móvil, la medición por cromatografía de permeación en gel (GPC) se realiza a 40°C para obtener el peso molecular promedio ponderado Mw y el peso molecular promedio en número Mn del PVA, y Mw/Mn se calcula a partir de los valores medidos así obtenidos.

20

25 El método para ajustar Mw/Mn del PVA puede incluir: un método de mezclado de los PVA con diferentes grados de polimerización; un método de saponificación de un producto mezclado de ésteres de polivinilo con diferentes grados de polimerización; un método para realizar una reacción de polimerización multietapas de un monómero de éster de vinilo cuando se produce un éster de polivinilo y ajustar el grado de polimerización en cada etapa del mismo y saponificar el éster de polivinilo así obtenido; un método de ajustar la conversión de polimerización de la reacción de polimerización de un monómero de éster de vinilo cuando se produce un éster de polivinilo y saponificar el éster de polivinilo así obtenido.

30

El PVA puede producirse por polimerización de un monómero de éster de vinilo empleando un proceso convencionalmente conocido, tal como polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión, y polimerización por dispersión, y saponificación del polímero de éster de vinilo así obtenido. Los procesos de polimerización preferidos desde la perspectiva industrial son la polimerización en solución, polimerización en emulsión, y polimerización por dispersión. Para la operación de polimerización, cualquier sistema de polimerización puede emplearse entre los procesos discontinuos, procesos semi-discontinuos, y procesos continuos. El monómero de éster de vinilo que se usa para la polimerización puede incluir, por ejemplo, acetato de vinilo, formato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo, versatato de vinilo. Entre ellos el acetato de vinilo es el preferido desde la perspectiva industrial.

35

Tras la polimerización del monómero de éster de vinilo, se dejó copolimerizar el monómero de éster de vinilo con otro monómero siempre y cuando no afecte el espíritu de la presente invención, pero la relación de unidades de éster de vinilo en el éster de polivinilo así obtenido es preferentemente 95 % en mol o más en términos de estabilidad térmica a largo plazo. La relación de unidades de éster de vinil es con mayor preferencia 96 % en mol o más y aún con mayor preferencia 98 % en mol o más. Es particularmente preferido que el éster de polivinilo sea un homopolímero de un monómero de éster de vinilo.

40

45

Tras la polimerización del monómero de éster de vinilo, para el propósito de ajuste del grado de polimerización del PVA así obtenido, un agente de transferencia en cadena se deja coexistir. El agente de transferencia en cadena puede incluir aldehídos, tales como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, y benzaldehído; cetonas, tales como acetona, metilo etil cetona, hexanona, y ciclohexanona; mercaptanos, tal como 2-hidroxi etanotiol; e hidrocarburos halogenados, tales como tricloroetileno y percloroetileno, y entre otros, se usan preferentemente aldehídos y cetonas. Aunque la cantidad del agente de transferencia en cadena a añadir se determina de acuerdo con la constante de transferencia en cadena del agente de transferencia en cadena a añadirse y el grado de polimerización pretendido del PVA, se desea generalmente que sea de 0.1 a 10 % en peso al monómero de éster de vinilo.

50

55

En la presente invención, es posible además usar un PVA que tiene un alto contenido de enlace 1,2-glicol que se obtiene por polimerización del monómero de éster de vinilo a una condición de temperatura mayor que la polimerización normal. En este caso, el contenido de enlace 1, 2-glicol es preferentemente 1.9 % en moles o más, con mayor preferencia 2.0 % en moles o más, y aún con mayor preferencia 2.1 % en moles o más.

60

A la reacción de saponificación del éster de polivinilo, puede aplicarse una reacción de alcoholisis o hidrólisis usando catalizadores básicos convencionalmente conocidos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y metóxido de sodio, o catalizadores ácidos, tal como ácido p-toluensulfónico. El solvente usado para la reacción de saponificación puede incluir alcoholes, tal como metanol y etanol; ésteres, tal como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas, tal como acetona y metil etil cetona; e hidrocarburos aromáticos, tal como benceno y tolueno, y pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos. Entre todos, se prefiere por conveniencia llevar a cabo una reacción de saponificación usando metanol o un solvente mezclado de metanol y acetato de metilo en presencia de hidróxido sódico como el catalizador básico.

Para el ajuste de Mw/Mn en el intervalo descrito anteriormente, el PVA se forma preferentemente al mezclar dos o más tipos de PVA con grados de polimerización promedio de viscosidad diferentes en 500 o más. Para tener grados de polimerización promedio de viscosidad diferentes en 500 o más significa que, entre cada una de los PVA mezclados, la diferencia entre el grado de polimerización promedio de viscosidad más bajo y el grado de polimerización promedio de viscosidad más alto es 500 o más. Un método para obtener el PVA mezclado no está particularmente limitado, y puede ser mezclar ésteres de polivinilo con antelación a la saponificación o puede ser también mezclar los PVA después de la saponificación. Normalmente, no hay cambio en el grado de polimerización promedio de viscosidad de un polímero antes y después de la saponificación. De tal manera puede obtenerse fácilmente un PVA que tiene un Mw/Mn ajustado con precisión.

Aunque una relación de mezclado de cada PVA sirvió para el mezclado no está particularmente limitado, entre los PVA respectivos, la relación de uno que tiene el grado de polimerización promedio de viscosidad más bajo es preferentemente de 10 a 90 % en peso y con mayor preferencia de 20 a 80 % en peso. Entre los PVA respectivos, el grado de polimerización promedio de viscosidad más alto es preferentemente de 10 a 90 % en peso y con mayor preferencia de 20 a 80 % en peso. La relación de mezclado de los PVA respectivos está en el intervalo anterior, facilitando así el ajuste de Mw/Mn. Aparte de los dos tipos de PVA, un PVA que tiene un grado de polimerización promedio de viscosidad diferente también puede mezclarse adicionalmente.

El contenido de PVA en la composición de resina de cloruro de polivinilo es de 0.005 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y preferentemente de 0.04 a 3 partes en peso. La estabilidad térmica a largo plazo de la composición de resina de cloruro de polivinilo así obtenida no es suficiente en el caso de menos de 0.005 partes en peso, y en el caso de exceder 5 partes en peso, la composición de la resina se colorea y estos no son preferidos.

Después de la producción de la composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención, se usa un método para contenerla añadiendo un PVA a una resina de cloruro de polivinilo. Esto es porque, como el PVA actúa como un estabilizador de dispersión en el método de añadir el PVA durante la polimerización del cloruro de vinilo, esto puede influenciar, o algunas veces puede afectar adversamente, la calidad de la resina de cloruro de polivinilo así obtenida, tal como el diámetro de partícula promedio y la absorbencia del plastificante. Esto es también porque, como la mayoría del PVA se elimina por lavado de la resina de cloruro de polivinilo después de producir la resina en el método de añadir el PVA durante la polimerización del cloruro de vinilo, el contenido de PVA se hace menor que 0.005 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo y así no se obtiene el efecto como un estabilizador térmico. El PVA puede añadirse en polvo o disolverse en agua o un solvente orgánico a la resina de cloruro de polivinilo.

La composición de resina de cloruro de polivinilo puede contener además un ácido que tiene un pKa a 25°C de 3.5 a 5.5 y/o una sal de metal del mismo. El tipo de ácido no está particularmente limitado, y los ejemplos específicos pueden incluir ácido acético (pKa de 4.76), ácido propiónico (pKa de 4.87), ácido butírico (pKa de 4.63), ácido octanoico (pKa de 4.89), ácido adípico (pKa de 5.03), ácido benzoico (pKa de 4.00), ácido fórmico (pKa de 3.55), ácido valérico (pKa de 4.63), ácido heptanoico (pKa de 4.66), ácido láctico (pKa de 3.66), ácido fenilacético (pKa de 4.10), ácido isobutírico (pKa de 4.63), ácido ciclohexanocarboxílico (pKa de 4.70). Los ácidos particularmente preferidos son el ácido acético, ácido propiónico, y ácido láctico. Además, pueden estar comprendidas las sales de metales de los ácidos anteriores. Aunque el tipo de sal de metal no está particularmente limitado, normalmente se usa una sal de metales alcalinos, tal como sodio o potasio, o una sal de metales alcalinotérreos, tal como magnesio o calcio.

El ácido que tiene un pKa de 3.5 a 5.5 y/o la sal de metal del mismo está contenida preferentemente de 0.05 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso del PVA, con mayor preferencia de 0.1 a 3 partes en peso, y aún con mayor preferencia de 0.15 a 2 partes en peso. La estabilidad térmica a largo plazo disminuye en caso que el ácido y/o una sal de metal del mismo esté contenida en menos de 0.05 partes en peso del PVA, y en el caso de exceder 5 partes en peso, la resina de cloruro de polivinilo se colorea y por lo tanto estos no son preferidos. El método para contener el ácido y/o una sal de metal del mismo en una cantidad predeterminada no está particularmente limitado. Puede incluir, por ejemplo, un método para ajustar el tipo, la cantidad del catalizador alcalino usado para la saponificación cuando se produce el PVA, un método para añadir o eliminar el ácido y/o una sal de metal de este después de producir el PVA.

El compuesto de zinc usado en la presente invención puede incluir sales de zinc de un ácido orgánico, tales como carboxilatos alifáticos de zinc, tal como estearato de zinc, laurato de zinc, y oleato de zinc, carboxilatos aromáticos de zinc, tal como benzoato de zinc y p-terc butil benzoato de zinc, una sal de zinc de aminoácido, y una sal de fosfato de zinc; sales de zinc inorgánicas, tales como óxido de zinc y carbonato de zinc. El compuesto de zinc se añade de 0.01 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y preferentemente de 0.05 a 3 partes en peso. La estabilidad térmica a largo plazo de la composición de resina de cloruro de polivinilo así obtenida no es suficiente en caso que la cantidad a añadir es menor que 0.01 partes en peso y en caso que esta excede 5 partes en peso, y por lo tanto estos no son preferidos. Después de producir la composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención, el compuesto de zinc puede contenerse, después de obtener una resina de cloruro de polivinilo por polimerización, añadiéndolo a la resina de cloruro de polivinilo.

Junto con la composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención, es posible contener estabilizadores, antioxidantes fenólicos, antioxidantes fosforosos, estabilizadores de luz, absorbentes de ultravioleta, agentes antiempañado, antiestáticos, retardantes de llama, lubricantes, modificadores, refuerzos, pigmentos, agentes de soplado, plastificantes que se usan normalmente. A la composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención, puede mezclarse además otra resina siempre y cuando no afecte las propiedades mecánicas.

El lubricante puede incluir compuestos basados en hidrocarburos, tal como parafina líquida, parafina natural, micro cera, y cera de polietileno; compuestos basados en ácido graso, tal como ácido esteárico y ácido láurico; compuestos basados en amida de ácido graso, tales como amida esteárica, amida palmítica, metileno-bisestearoamida, y etileno-bisestearoamida; compuestos basados en éster, tal como ésteres de alcohol inferior de ácido graso como butil estearato, poliol ésteres de ácido graso como aceite de ricino hidrogenado, ésteres de ácido graso de poliol como monoestearato de etilenglicol y monoestearato de glicerina; y compuestos basados en alcohol, tal como alcohol cetílico y alcohol estearílico. Entre todos, los ésteres de ácido graso de poliol son preferidos, y como un éster de ácido graso de poliol, monoestearato de glicerina es más preferido. De acuerdo con los estudios por los inventores de la presente invención, se confirmó que añadir monoestearato de glicerina como un lubricante mejoró la estabilidad térmica de la composición de resina de cloruro de polivinilo. El lubricante se añade preferentemente de 0.001 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y aún con mayor preferencia de 0.05 a 5 partes en peso.

Como el estabilizador, se pueden usar aquellos bien conocidos y pueden incluir específicamente sales orgánicas de metal, tales como jabón de metales alcalinotérreos, como jabón de calcio y jabón de bario, jabón de aluminio, y sales orgánicas de metal de ácido fosfórico; sales inorgánicas de metal, tal como óxido metálico, hidróxido metálico, carbonato metálico, y sales inorgánicas de metal complejo, como zeolita; sales halogenadas de oxi ácidos, tales como clorato de bario, perclorato de bario, y perclorato de sodio; y estabilizadores no metálicos, tales como β -dicetona, poliol, y compuestos epoxi.

El plastificante puede incluir, por ejemplo, plastificante basado en éster, tal como un éster de un ácido, como ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido adipico, ácido sebáico, y ácido acelaico, y un alquil alcohol simple lineal o ramificado, o una mezcla de estos, como n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-pentanol, isopentanol, terc-pentanol, n-hexanol, isohexanol, n-heptanol, isohexanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, n-decanol, isodecanol, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol palmítico, y alcohol estearílico, y un éster de butanodiol y ácido adipico; plastificantes basados en epoxi, tales como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de ricino epoxidado, butil ácido graso de aceite de linaza epoxidado, octil epoxi estearato, epoxi triglicérido, diisododecil epoxi-hexahidroftalato, o un producto de reacción de bajo peso molecular de epíclorohidrina con bisfenol A; y plastificantes basados en fosfato, tales como tricresil fosfato, trixilénil fosfato, monobutil dixilénil fosfato, y trioctil fosfato.

El antioxidante fenólico puede ser cualquiera de los que se usan normalmente, y puede incluir, por ejemplo, 2,6-dibutil-p-cresol terciario, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, estearil(3,5-diterciario butil-4-hidroxifenil)-propionato, diestearil(3,5-diterciario butil-4-hidroxibencil)fosfonato, tiodietileno glicol bis[(3,5-diterciario butil-4-hidroxifenil)propionato], 1,6-hexametileno bis[(3,5-diterciario butil-4-hidroxifenil)propionato], 1,6-hexametileno bis[amida del ácido (3,5-diterciario butil-4-hidroxifenil)propiónico], 4,4'-tiobis(6-terciario butil-m-cresol), 2,2'-metileno bis(4-metil-6-terciario butilfenol), 2,2'-metileno bis(4-etil-6-terciario butilfenol), glicol éster del ácido bis[3,3-bis(4-hidroxi-3-terciario butilfenil)butírico], 2,2'-etilideno bis(4,6-diterciario butilfenol), 2,2'-etilideno bis(4-secundario butil-6-terciario butilfenol), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terciario butilfenil)butano, bis[2-terciario butil-4-metil-6-(2-hidroxi-3-terciario butil-5-metilbencil)fenil]tereftalato, 1,3,5-tris(3,5-diterciario butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,3,5-tris[(3,5-diterciario butil-4-hidroxifenil)propioniloxietil]isocianurato, tetrakis[metileno-3-(3,5-diterciario butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, 2-terciario butil-4-metil-6-(2-acriloloxi-3-terciario butil-5-metilbencil)fenol, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-[(3-terciario butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, y trietileno glicol bis[(3-terciario butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato]. El antioxidante fenólico se añade preferentemente de 0.01 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y aún con mayor preferencia de 0.1 a 3 partes en peso.

El antioxidante de fósforo puede ser cualquiera de los que se usan normalmente, y puede incluir, por ejemplo, trisnonilfenil fosfito, tris(2,4-diterciario butilfenil)fosfito, tris[2-terciario butil-4-(3-terciario butil-4-hidroxi-5-metilfenil)io]-5-metilfenil]fosfito, tridecil fosfito, octil difenil fosfito, di(decil) monofenil fosfito, di(tridecil)pentaeritritol difosfito, diestearil pentaeritritol difosfito, 5 di(nonilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4-diterciario butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-diterciario butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-triterciario butilfenil)pentaeritritol difosfito, tetra(tridecil)isopropilidenodifenol difosfito, tetra(tridecil)-4,4'-n-butilidenobis(2-terciario butil-5-metilfenil)difosfito, hexa(tridecil)-1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terciario butilfenil)butano trifosfito, tetrakis(2,4-diterciario butilfenil)bifenileno difosfonito, 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, y 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terciario butilfenil)-2-etilhexilfosfito. El antioxidante fosforoso se añade preferentemente de 0.001 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y aún con mayor preferencia de 0.005 a 3 partes en peso.

El absorbente de ultravioleta puede incluir, por ejemplo, 2-hidroxibenzofenonas, tales como 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona, y 5,5'-metilenobis(2-hidroxi-4-metoxibenzofenona); 2-(2-hidroxi-4-metoxibenzofenil) benzotriazoles, tales como 2-(2-hidroxi-5-terciario octilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-diterciario butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-terciario butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-dicumilfenil)benzotriazol, 2,2'-metilenobis(4-terciario octil-6-benzotriazolil)fenol, y un éster de polietilenglicol de 2-(2-hidroxi-3-terciario butil-5-carboxifenil)benzotriazol; benzoatos, tales como fenil salicilato, resorcinol monobenzoato, 2,4-diterciario butilfenil-3,5-diterciario butil-4-hidroxibenzoato, y hexadecil-3,5-diterciario butil-4-hidroxibenzoato; oxanilidas sustituidas, tales como 2-etil-2'-etoxioxanilida, y 2-etoxi-4'-dodeciloxanilida; y cianoacrilatos, tales como etil- α -ciano- β,β -difenilacrilato y metil-2-ciano-3-metil-3-(p-metoxifenil)acrilato. El absorbente de ultravioleta se añade preferentemente de 0.005 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y aún con mayor preferencia de 0.01 a 5 partes en peso.

El estabilizador de luz puede incluir, por ejemplo, compuestos de amina impedida, tales como 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil estearato, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil estearato, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil benzoato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)butanotetracarboxilato, tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)butanotetracarboxilato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-di(tridecil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxibencil)malonato, un producto de policondensación de 1-(2-hidroxi-4-terciario octil-6-benzotriazolil)fenol, y un producto de policondensación de 1,6-bis(2,2,6,6-tetraetil-4-piperidilamino)hexano/dibromoetano, un producto de policondensación de 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)hexano/2,4-dicloro-6-morfolino-s-triazina, un producto de policondensación de 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)hexano/2,4-dicloro-6-terciario octilamino-s-triazina, 1,5,8,12-tetrakis[2,4-bis(N-butyl-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)amino)-s-triazina-6-il]-1,5,8,12-tetraazadodecano, 1,6,11-tris[2,4-bis(N-butyl-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)amino)-s-triazina-6-il]undecano, y 1,6,11-tris [2,4-bis (N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, 6-pentametil-4-piperidil)amino)-s-triazina-6-il]undecano. El estabilizador de luz se añade preferentemente de 0.001 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y aún con mayor preferencia de 0.05 a 3 partes en peso.

Un método para procesar la composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención puede incluir el proceso de extrusión, proceso de calandrado, moldeo por soplado, procesamiento por prensado, moldeo de polvos, moldeo por inyección, y similares.

Ejemplos

La presente invención se describe en más detalle más abajo por medio de ejemplos. En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos más abajo, las partes y % denotan las partes en peso y % en peso, respectivamente, a menos que se especifique de cualquier otra forma.

Ejemplo 1

(Producción de la resina de cloruro de polivinilo)

Un alcohol polivinílico, con un grado de polimerización de 850 y con un grado de saponificación de 72 % en mol, en una cantidad equivalente a 600 ppm con respecto al cloruro de vinilo se disolvió en 40 partes de agua desionizada para preparar un estabilizador de dispersión. El estabilizador de dispersión así obtenido se cambió en un autoclave revestido de vidrio en el cual un agente anti-incrustante, NOXOL WSW (producido por CIRS) se aplicó de manera de tener un contenido sólido de 0.3 g/m². Posteriormente, 0.04 partes de una solución de tolueno 70% de diisopropil peroxidicarbonato se cambió en el autoclave revestido de vidrio, y después de eliminar el oxígeno por degasificación hasta que la presión en el autoclave llega a 0.0067 MPa, 30 partes de cloruro de vinilo se cambiaron en este y la temperatura del contenido en el autoclave se elevó a 57°C mientras se agitaba para iniciar la polimerización. La presión en la autoclave cuando se inicia la polimerización era de 0.83 MPa. Después de siete horas desde el inicio de la polimerización, la polimerización se terminó en el momento en que la

presión en el autoclave es 0.44 MPa, y el cloruro de vinilo sin reaccionar se eliminó, y seguidamente se tomó el producto de reacción de polimerización para secarlo a 65 ° C durante la noche, y así se obtuvo una resina de cloruro de polivinilo (PVC).

(Producción de PVA)

5 En un recipiente de reacción se cargaron 2400 g de acetato de vinilo, 600 g de metanol, y 220 g de acetaldehído y dentro el recipiente de reacción se purgó con nitrógeno al burbujear con un gas de nitrógeno. El recipiente de reacción se inicio para elevar la temperatura, y cuando la temperatura interna llegó a 60°C, 0.6 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo se añadieron en el
10 recipiente de reacción para iniciar la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se mantuvo a 60°C. El recipiente de reacción se enfrió 4.5 horas después del inicio de la polimerización hasta la terminación de la polimerización. La conversión de polimerización en ese momento era de 50%. Posteriormente, mientras se añadía algunas veces metanol a 30°C a presión reducida, los monómeros de acetato de vinilo sin reaccionar se eliminaron para obtener una solución metanólica de acetato de polivinilo A (concentración de 60%).

15 El grado de polimerización del acetato de polivinilo A se midió como se muestra más abajo. Esto es, una porción se obtiene a partir de la solución metanólica del acetato de polivinilo A, y una solución metanólica de hidróxido de sodio con una concentración de 10% se añade a la misma de manera que la relación molar de álcali (una relación molar del compuesto alcalino con respecto a las unidades de acetato de vinilo en el acetato de polivinilo) sea 0.5 y de dejó a 60°C por cinco horas para que procediera la saponificación. Después de terminar la saponificación, la extracción Soxhlet se realizó con metanol
20 por tres días, y posteriormente, se secó al vacío a 80°C por tres días para obtener un alcohol polivinílico purificado. El grado de polimerización del alcohol polivinílico fue de 300 el cual se midió de acuerdo con un método ordinario de JIS K6726. Se encontró que el acetato de polivinilo A tenía un grado de polimerización de 300.

25 Usando 2400 g de acetato de vinilo, 600 g de metanol, 26.5 g de acetaldehído, y 0.6 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo, la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que anteriormente para obtener el acetato de polivinilo B que tenía un grado de polimerización de 1200.

30 El acetato de polivinilo A que tenía un grado de polimerización de 300 y el acetato de polivinilo B que tenía un grado de polimerización de 1200 producidos anteriormente se mezclaron a una relación de peso de 45/55. Este acetato de polivinilo se disolvió en metanol para preparar una solución metanólica de un acetato de polivinilo con una concentración de 55%, y agua, metanol, acetato de metilo, y una solución metanólica de hidróxido de sodio con una concentración de 10% se añadieron con el fin de hacer que el acetato de polivinilo sea 30%, que el agua sea 1%, el acetato de metilo sea 30%, y que la relación molar del álcali sea 0.02 para la saponificación del acetato de polivinilo. El producto gelificado aproximadamente cinco minutos después de la adición de álcali se molió en un molino y se dejó a 40°C por una hora y se extrajo el licor por
35 centrifugación, seguido por el secado en un secador a 60°C durante un día para obtener un alcohol polivinílico. El grado de polimerización y el grado de saponificación del alcohol polivinílico fueron de 740 y 72 % en moles que se midieron respectivamente de acuerdo con JIS K6726. La relación Mw/Mn del peso molecular promedio ponderado Mw al peso molecular promedio en número medido en el método descrito anteriormente fue 3.1. El contenido de acetato sódico medido por isotacoforesis fue de 1.8%.

40 (Fabricación de hoja de composición de resina)

A 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, se añadió una solución acuosa de PVA con una concentración de 1% a fin de que el PVA sea 1 parte en peso, y se secó en un secador al vacío a 50°C por ocho horas. A la composición de resina de cloruro de polivinilo, 2 partes en peso de estearato de zinc, 1 parte en peso de estearato de calcio, y 20 partes en peso de ftalato de dioctilo se mezclaron. Esta composición de resina de cloruro de vinilo se amasó a 160°C por cinco minutos con un rodillo de prueba para fabricar una hoja con un espesor de 0.45 mm.

(Prueba de estabilidad térmica)

50 **[0057]** La hoja obtenida del rodillo de prueba se cortó en 50 × 70 mm para fabricar una pieza de prueba. La pieza de prueba se puso en un horno de engranajes, y se midió el período de tiempo hasta que fue completamente ennegrecida a una temperatura de 180°C para que sea un índice de la estabilidad térmica a largo plazo.

(Prueba de coloración)

55 La hoja obtenida a partir del rodillo de prueba se cortó en 45 × 30 mm, y varias piezas de hoja así obtenidas se apilaron y prensaron a 185°C por cinco minutos para fabricar una pieza de prueba con un espesor de 5 mm, y la coloración se comparó visualmente y se determinó de acuerdo con los siguientes estándares.

60 A: casi no coloreado
B: ligeramente coloreado

C: amarillo-marrón

Ejemplo 2

5 (Producción de la resina de cloruro de polivinilo)

Una resina de cloruro de polivinilo (PVC) se obtuvo en la misma forma que en el Ejemplo 1.

(Producción de PVA)

10

En un recipiente de reacción, se cargaron 2400 g de acetato de vinilo, 600 g de metanol, y 98 g de acetaldehído y dentro el recipiente de reacción se purgó con nitrógeno al burbujear con un gas de nitrógeno. El recipiente de reacción se inicio para elevar la temperatura, y cuando la temperatura interna llegó a 60°C, 0.6 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo se añadieron en el recipiente de reacción para iniciar la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se mantuvo a 60°C. El recipiente de reacción se enfrió 4.5 horas después del inicio de la polimerización hasta la terminación de la polimerización. La conversión de polimerización en ese momento era de 50%. Posteriormente, aunque a veces se añadió metanol a 30°C a presión reducida, los monómeros de acetato de vinilo sin reaccionar se eliminaron para obtener una solución de metanol de acetato de polivinilo C (concentración de 60%). Como resultado de medir el grado de polimerización en la misma forma que en el Ejemplo 1, este fue 500.

20

Además de la misma forma que en el Ejemplo 1, se obtuvo acetato de polivinilo B que tenía un grado de polimerización de 1200.

25

El acetato de polivinilo C que tenía un grado de polimerización de 500 y el acetato de polivinilo B que tenía un grado de polimerización de 1200 producidos anteriormente se mezclaron a una relación de peso de 60/40. Este acetato de polivinilo se disolvió en metanol para preparar una solución metanólica de un acetato de polivinilo con una concentración de 55%, y agua, metanol, acetato de metilo, y una solución metanólica de hidróxido de sodio con una concentración de 10% se añadieron con el fin de hacer que el acetato de polivinilo sea 30%, que el agua sea 1%, el acetato de metilo sea 30%, y que la relación molar del álcali sea 0.02 para la saponificación del acetato de polivinilo. El producto gelificado aproximadamente cinco minutos después de la adición de álcali se molió en un molino y se dejó a 40°C por una hora y se extrajo el licor por centrifugación, seguido por el secado en un secador a 60°C durante un día para obtener un alcohol polivinílico. El grado de polimerización y el grado de saponificación del alcohol polivinílico fueron de 750 y 72 % en moles que se midieron respectivamente de acuerdo con JIS K6726. La relación Mw/Mn del peso molecular promedio ponderado Mw al peso molecular promedio en número medido en el método descrito anteriormente fue 2.4. El contenido de acetato sódico medido por isotacoforesis fue de 1.8%.

30

En la misma forma que en el Ejemplo 1, una hoja de composición resina se fabricó usando el PVA y se realizó la prueba de estabilidad térmica y la prueba de coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

35

Ejemplo 3

40

(Producción de la resina de cloruro de polivinilo)

Una resina de cloruro de polivinilo (PVC) se obtuvo en la misma forma que en el Ejemplo 1.

45

(Producción de PVA)

En un recipiente de reacción, se cargaron 2400 g de acetato de vinilo, 600 g de metanol, y 245 g de acetaldehído y dentro el recipiente de reacción se purgó con nitrógeno al burbujear con un gas de nitrógeno. El recipiente de reacción se inicio para elevar la temperatura, y cuando la temperatura interna llegó a 60°C, 0.6 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo se añadieron en el recipiente de reacción para iniciar la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se mantuvo a 60°C. El recipiente de reacción se enfrió 4.5 horas después del inicio de la polimerización hasta la terminación de la polimerización. La conversión de polimerización en ese momento era de 50%. Posteriormente, aunque a veces se añadió metanol a 30°C a presión reducida, los monómeros de acetato de vinilo sin reaccionar se eliminaron para obtener una solución metanólica de acetato de polivinilo D (concentración de 60%). Como resultado de medir el grado de polimerización en la misma forma que en el Ejemplo 1, este fue 230.

50

55

Adicionalmente, 2400 g de acetato de vinilo, 600 g de metanol, y 15 g de acetaldehído se cargaron en un recipiente de reacción y se obtuvo de la misma manera el acetato de polivinilo E que tenía un grado de polimerización de 1550.

60

El acetato de polivinilo D que tenía un grado de polimerización de 230 y el acetato de polivinilo E que tenía un grado de polimerización de 1550 producidos anteriormente se mezclaron a una relación de peso de 50/50. Este acetato de polivinilo

se disolvió en metanol para preparar una solución metanólica de un acetato de polivinilo con una concentración de 55%, y agua, metanol, acetato de metilo, y una solución metanólica de hidróxido de sodio con una concentración de 10% se añadieron con el fin de hacer que el acetato de polivinilo sea 30%, que el agua sea 1%, el acetato de metilo sea 30%, y que la relación molar del álcali sea 0.02 para la saponificación del acetato de polivinilo. El producto gelificado cinco minutos después de la adición de álcali se molió en un molino y se dejó a 40°C por una hora y se extrajo el licor centrifugamente, seguido por el secado en un secador a 60°C durante un día para obtener un alcohol polivinílico. El grado de polimerización y el grado de saponificación del alcohol polivinílico fueron 760 y 72 % en mol que se midieron respectivamente de acuerdo con JIS K6726. La relación Mw/Mn del peso molecular promedio ponderado Mw al peso molecular promedio en número medido en el método descrito anteriormente fue 4.4. El contenido de acetato sódico medido por isotacoforesis fue de 1.8%.

De la misma forma que en el Ejemplo 1, una hoja de composición de resina se fabricó usando el PVA y se realizó la prueba de estabilidad térmica y la prueba de coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

(Producción de la resina de cloruro de polivinilo)

Una resina de cloruro de polivinilo (PVC) se obtuvo en la misma forma que en el Ejemplo 1.

(Producción de PVA)

En un recipiente de reacción, se cargaron 2400 g de acetato de vinilo, 600 g de metanol, y 45 g de acetaldehído y dentro del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno al burbujear con un gas de nitrógeno. El recipiente de reacción se inicio para elevar la temperatura, y cuando la temperatura interna llegó a 60°C, 0.6 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo se añadieron en el recipiente de reacción para iniciar la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se mantuvo a 60°C. El recipiente de reacción se enfrió 7.0 horas después del inicio de la polimerización hasta la terminación de la polimerización. La conversión de polimerización en ese momento era de 75%. Posteriormente, aunque a veces se añadió metanol a 30°C a presión reducida, los monómeros de acetato de vinilo sin reaccionar se eliminaron para obtener una solución metanólica de acetato de polivinilo F (concentración de 60%). Como resultado de medir el grado de polimerización en la misma forma que en el Ejemplo 1, este fue 700.

El acetato de polivinilo F con un grado de polimerización de 700 producido anteriormente se disolvió en metanol para preparar una solución de metanol de un acetato de polivinilo con una concentración de 55%, y agua, metanol, acetato de metilo, y una solución de metanol de hidróxido de sodio con una concentración de 10% se añadieron con el fin de hacer que el acetato de polivinilo sea 30%, que el agua sea 1%, que el acetato de metilo sea 30%, y que la relación molar del álcali sea 0.02 para la saponificación del acetato de polivinilo. El producto gelificado aproximadamente cinco minutos después de la adición de álcali se molió en un molino y se dejó a 40°C por una hora y se extrajo el licor centrifugamente, seguido por el secado en un secador a 60°C durante un día para obtener un alcohol polivinílico. El grado de polimerización y el grado de saponificación del alcohol polivinílico fueron de 700 y 68 % en moles que se midieron respectivamente de acuerdo con JIS K6726. La relación Mw/Mn del peso molecular promedio ponderado Mw al peso molecular promedio en número medido en el método descrito anteriormente fue 2.4. El contenido de acetato sódico medido por isotacoforesis fue de 1.8%.

Ejemplo 5

Usando el alcohol polivinílico usado en el Ejemplo 1, la solución acuosa de PVA se añadió a la resina de cloruro de polivinilo y se secó en la misma forma que en el Ejemplo 1. De la misma forma que en el Ejemplo 1 aparte de la adición de 0.5 partes en peso de monoestearato de glicerina como un lubricante a la composición de resina de cloruro de polivinilo, se fabricó una hoja y se realizó la prueba de estabilidad térmica y la prueba de coloración. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Usando el alcohol polivinílico usado en el Ejemplo 2, la solución acuosa de PVA se añadió a la resina de cloruro de polivinilo y se secó en la misma forma que en el Ejemplo 2. De la misma forma que en el Ejemplo 2 aparte de la adición de 0.5 partes en peso de monoestearato de glicerina como un lubricante a la composición de resina de cloruro de polivinilo, se fabricó una hoja y se realizó la prueba de estabilidad térmica y la prueba de coloración. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Usando el alcohol polivinílico usado en el Ejemplo 3, la solución acuosa de PVA se añadió a la resina de cloruro de polivinilo y se secó en la misma forma que en el Ejemplo 3. De la misma forma que en el Ejemplo 3 aparte de la adición de 0.5 partes en peso de monoestearato de glicerina como un lubricante a la composición de resina de cloruro de polivinilo, se fabricó una hoja y se realizó la prueba de estabilidad térmica y la prueba de coloración. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

En 100 partes en peso del PVA obtenido en el Ejemplo 4, un método de lavado por inmersión a 50°C por durante una hora usando 500 partes en peso de un solvente mixto de metanol / acetato de metilo (relación de mezclado [p] de 1:1) y extracción centrífuga del licor se repitió tres veces. Después de lavar, el grado de polimerización y el grado de saponificación del alcohol polivinílico se midió en el mismo método como el Ejemplo 4 y los resultados fueron 750 y 72 % en mol. La relación Mw/Mn del peso molecular promedio ponderado Mw al peso molecular promedio en número medido en el método descrito anteriormente fue 1.9. El contenido de acetato sódico medido por isotacoforesis fue de 0.4%. Usando el PVA, se fabricaron piezas de prueba de la misma forma que en el Ejemplo 1, se evaluó la estabilidad térmica a largo plazo y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. La estabilidad térmica a largo plazo no fue suficiente.

Ejemplo comparativo 2

(Producción de la resina de cloruro de polivinilo)

Una resina de cloruro de polivinilo (PVC) se obtuvo en la misma forma que en el Ejemplo 1.

(Producción de PVA)

En un recipiente de reacción, se cargaron 2400 g de acetato de vinilo, 600 g de metanol, y 280 g de acetaldehído y dentro el recipiente de reacción se purgó con nitrógeno al burbujear con un gas de nitrógeno. El recipiente de reacción se inicio para elevar la temperatura, y cuando la temperatura interna llegó a 60°C, 0.6 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo se añadieron en el recipiente de reacción para iniciar la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se mantuvo a 60°C. El recipiente de reacción se enfrió 4.5 horas después del inicio de la polimerización hasta la terminación de la polimerización. La conversión de polimerización en ese momento era de 50%. Posteriormente, aunque a veces se añadió metanol a 30°C a presión reducida, los monómeros de acetato de vinilo sin reaccionar se eliminaron para obtener una solución metanólica de acetato de polivinilo G (concentración de 60%). Como resultado de medir el grado de polimerización en la misma forma que en el Ejemplo 1, este fue 200.

Adicionalmente, 2400 g de acetato de vinilo, 600 g de metanol, y 10 g de acetaldehído se cargaron en un recipiente de reacción y se obtuvo de la misma manera el acetato de polivinilo H que tenía un grado de polimerización de 1770.

El acetato de polivinilo G que tenía un grado de polimerización de 200 y el acetato de polivinilo H que tenía un grado de polimerización de 1770 producidos anteriormente se mezclaron a una relación de peso de 55/45. Este acetato de polivinilo se disolvió en metanol para preparar una solución metanólica de un acetato de polivinilo con una concentración de 55%, y agua, metanol, acetato de metilo, y una solución metanólica de hidróxido de sodio con una concentración de 10% se añadieron con el fin de hacer que el acetato de polivinilo sea 30%, que el agua sea 1%, el acetato de metilo sea 30%, y que la relación molar del álcali sea 0.02 para la saponificación del acetato de polivinilo. El producto gelificado aproximadamente cinco minutos después de la adición de álcali se molió en un molino y se dejó a 40°C por una hora y se extrajo el licor centrífugamente, seguido por el secado en un secador a 60°C durante un día para obtener un alcohol polivinílico. El grado de polimerización y el grado de saponificación del alcohol polivinílico fueron de 750 y 72 % en mol que se midieron respectivamente de acuerdo con JIS K6726. La relación Mw/Mn del peso molecular promedio ponderado Mw al peso molecular promedio en número medido en el método descrito anteriormente fue 5.5. El contenido de acetato sódico medido por isotacoforesis fue de 1.8%.

En la misma forma que en el Ejemplo 1, una hoja de composición resina se fabricó usando el PVA y se realizó la prueba de estabilidad térmica y la prueba de coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos comparativos 3 y 4

Las piezas de prueba se fabricaron de la misma forma que en el Ejemplo 1 aparte de modificar la cantidad del PVA a mezclar en el Ejemplo 1 con respecto a la resina de cloruro de polivinilo (PVC) que se muestra en la Tabla 1, y se evaluó la estabilidad térmica a largo plazo y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. Esta se coloreó

de amarillo-marrón en un caso que el PVA se mezcló demasiado. En un caso de demasiado poco, la estabilidad térmica a largo plazo no fue suficiente.

Ejemplo comparativo 5

5

Las piezas de prueba se fabricaron de la misma forma que en el Ejemplo 1 aparte de no añadir el PVA en el Ejemplo 1 a la resina de cloruro de polivinilo, y se midió la estabilidad térmica a largo plazo y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. La estabilidad térmica a largo plazo no fue suficiente.

10 Ejemplos comparativos 6 y 7

Las piezas de prueba se fabricaron de la misma forma que en el Ejemplo 1 aparte de modificar la cantidad del estearato de zinc a añadir en el Ejemplo 1 que se muestra en la Tabla 1, y se evaluó la estabilidad térmica a largo plazo y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. Cualquiera de ellos fue insuficiente en la estabilidad térmica a largo plazo.

15

Ejemplo comparativo 8

Usando el alcohol polivinílico usado en el Ejemplo comparativo 1, la solución acuosa de PVA se añadió a la resina de cloruro de polivinilo y se secó de la misma forma que en el Ejemplo comparativo 1. De la misma forma que el Ejemplo comparativo 1 aparte de la adición de 0.5 partes en peso de monoestearato de glicerina como un lubricante a la composición de resina de cloruro de polivinilo, se fabricó una hoja y se realizó la prueba de estabilidad térmica y la prueba de coloración. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20

25 **Ejemplo comparativo 9**

Usando el alcohol polivinílico usado en el Ejemplo comparativo 2, la solución acuosa de PVA se añadió a la resina de cloruro de polivinilo y se secó en la misma forma que en el Ejemplo comparativo 2. De la misma forma que el Ejemplo comparativo 2 aparte de la adición de 0.5 partes en peso de monoestearato de glicerina como un lubricante a la composición de resina de cloruro de polivinilo, se fabricó una hoja y se realizó la prueba de estabilidad térmica y la prueba de coloración. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30

[Tabla 1]

	PVA			Condiciones de Evaluación y Resultados							Coloración
	Grado de polimerización	Grado de saponificación (% en mol)	Mw/Mn	PVA (partes/PVC)	Compuesto de zinc (partes/PVC)	Monoestearato de glicerina (partes/PVC)	Período de tiempo para ennegrecerse (minutos)				
Ejemplo 1	740	72	3.1	1	2	0.0	180			A	
Ejemplo 2	750	72	2.4	1	2	0.0	150			A	
Ejemplo 3	760	72	4.4	1	2	0.0	120			A	
Ejemplo 4	700	68	2.4	1	2	0.0	100			A	
Ejemplo 5	740	72	3.1	1	2	0.5	210			A	
Ejemplo 6	750	72	2.4	1	2	0.5	180			A	
Ejemplo 7	760	72	4.4	1	2	0.5	150			A	
Ejemplo comparativo 1	750	72	1.9	1	2	0.0	95			B	
Ejemplo comparativo 2	750	72	5.5	1	2	0.0	90			B	
Ejemplo Comparativo 3	740	72	3.1	0.001	2	0.0	60			B	
Ejemplo comparativo 4	740	72	3.1	10	2	0.0	180			C	
Ejemplo comparativo 5	-	-	-	Ninguno	2	0.0	60			A	
Ejemplo comparativo 6	740	72	3.1	1	0.001	0.0	80			A	
Ejemplo comparativo 7	740	72	3.1	1	10	0.0	95			A	
Ejemplo comparativo 8	750	72	1.9	1	2	0.5	100			B	
Ejemplo comparativo 9	750	72	5.5	1	2	0.5	100			B	

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir una composición de resina de cloruro de polivinilo, que comprende añadir a una resina de cloruro de polivinilo: de 0.005 a 5 partes en peso de un alcohol polivinílico con un grado de polimerización promedio de viscosidad de 100 a 3000 y con una relación Mw/Mn de un peso molecular promedio ponderado Mw a un peso molecular promedio en número Mn de 2.2 a 4.9; y de 0.01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, basado en 100 partes en peso de una resina de cloruro de polivinilo.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el alcohol polivinílico se forma por saponificación de un éster de polivinilo con una relación de unidades de éster de vinilo de 95 % en mol o más.
- 15 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el alcohol polivinílico se forma por mezclado de dos o más tipos de alcoholes polivinílicos con grados de polimerización promedio de viscosidad diferentes en 500 o más.
- 20 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que además comprende de 0.001 a 10 partes en peso de un lubricante basado en 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo.
- 25 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el lubricante es un éster de ácido graso de poliol.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, en donde el alcohol polivinílico se forma por mezclado de dos o más tipos de alcoholes polivinílicos con grados de polimerización promedio de viscosidad diferentes en 500 o más.